

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001353814 A**

(43) Date of publication of application: **25.12.01**

(51) Int. Cl

**B32B 15/08**

**C08K 5/156**

**C08L 67/00**

**//(C08L 67/00 , C08L 23:26 , C08L 61:10 )**

(21) Application number: **2000180343**

(22) Date of filing: **15.06.00**

(71) Applicant: **TOYO SEIKAN KAISHA LTD**

(72) Inventor: **IKENAGA HIROAKI  
SATO KAZUHIRO  
ICHIKAWA KENTARO  
MOROFUJI AKIHIKO**

(54) **RESIN-COATED METAL PLATE, CAN AND CAN LID**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a resin-coated metal plate which satisfies can performance and quality such as an improvement of coating film forming properties, superb working properties and high impact resistance (dent resistance), adhesion and flavor upkeep with such other advantages that a general-purpose polyester resin can be used and adhesive properties can be retained without the use of a primer and cost can be cut as well as a resin-coated metal can and a metal lid.

**SOLUTION:** In the resin-coated metal plate consisting of a metal plate and a coating layer of an ionomer-blended thermoplastic polyester formed on the surface of the metal plate, the molten viscosity at a temperature of 260°C and a shear rate of 122 sec<sup>-1</sup> is 200-10,000 cP. and the intrinsic viscosity(IV) of the thermoplastic polyester of the coating layer is within the range of 0.6-1.5 and further, the average particle diameter of the ionomer resin of the coating layer is 5 µm or less in the form of a disperse phase.

**COPYRIGHT:** (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-353814

(P 2 0 0 1 - 3 5 3 8 1 4 A)

(43) 公開日 平成13年12月25日 (2001. 12. 25)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
B 32 B 15/08  
C 08 K 5/156  
C 08 L 67/00  
//(C 08 L 67/00  
23:26

識別記号  
104

F I  
B 32 B 15/08  
C 08 K 5/156  
C 08 L 67/00  
(C 08 L 67/00  
23:26

マークト (参考)  
4F100  
4J002

審査請求 未請求 請求項の数 7 OL (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2000-180343 (P2000-180343)

(71) 出願人 000003768

東洋製罐株式会社  
東京都千代田区内幸町1丁目3番1号

(22) 出願日

平成12年6月15日 (2000. 6. 15)

(72) 発明者 池永 啓昭  
神奈川県横浜市戸塚区戸塚町4797

(72) 発明者 佐藤 一弘  
神奈川県横浜市神奈川区松見町4-1101-7

(72) 発明者 市川 健太郎  
神奈川県横浜市西区西戸部町2-206

(74) 代理人 100067183  
弁理士 鈴木 郁男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】樹脂被覆金属板、缶及び缶蓋

(57) 【要約】

【課題】 樹脂被覆金属板の製膜性が向上し、加工性に優れ、耐衝撃性(耐デント性)、密着性、フレーバー性という缶性能を満足し得ると共に、汎用ポリエステル樹脂を用いることができ、更にプライマーを用いなくても接着性を有することにより、コストダウンを図ることが可能である樹脂被覆金属板、樹脂被覆金属缶及び金属蓋を提供することである。

【解決手段】 金属板と金属板表面に施されたアイオノマーblend熱可塑性ポリエステルの被覆層とから成る樹脂被覆金属板において、前記被覆層の温度260°C及び剪断速度122 sec<sup>-1</sup>における溶融粘度が2000~10000センチポイズであり、被覆層中の熱可塑性ポリエステルの固有粘度(IV)が0.6~1.5の範囲であり、且つ前記被覆層中でアイオノマー樹脂の平均粒径が5μm以下の分散相として存在していることを特徴とする樹脂被覆金属板。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属板と金属板表面に施されたアイオノマーブレンド熱可塑性ポリエステルの被覆層とから成る樹脂被覆金属板において、

前記被覆層の温度260℃及び剪断速度122sec<sup>-1</sup>における溶融粘度が2000～10000センチポズイズであり、被覆層中の熱可塑性ポリエステルの固有粘度(IV)が0.6～1.5の範囲であり、且つ前記被覆層中でアイオノマー樹脂の平均粒径が5μm以下の分散相として存在していることを特徴とする樹脂被覆金属板。

【請求項2】 被覆層中のアイオノマー樹脂が金属種として亜鉛を含むアイオノマー樹脂であることを特徴とする請求項1に記載の樹脂被覆金属板。

【請求項3】 被覆層中の熱可塑性ポリエステル(A)とアイオノマー樹脂(B)とが

A:B=99:1乃至75:25

の重量比で含有されていることを特徴とする請求項1又は2に記載の樹脂被覆金属板。

【請求項4】 被覆層中に二官能性フェノールのノボラック樹脂が配合されていることを特徴とする請求項1乃至3の何れかに記載の樹脂被覆金属板。

【請求項5】 被覆層中にトコフェロール乃至その誘導体が配合されていることを特徴とする請求項1乃至3の何れかに記載の樹脂被覆金属板。

【請求項6】 請求項1乃至5の何れかに記載の樹脂被覆板を前記被覆層が缶内面となるように絞り成形、曲げ伸ばし成形或いはしごき成形して成ることを特徴とする樹脂被覆金属缶。

【請求項7】 請求項1乃至5の何れかに記載の樹脂被覆金属板を前記被覆層が缶内面側となるように成形して成ることを特徴とする樹脂被覆金属缶蓋。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、樹脂被覆金属板、缶及び蓋に関し、より詳細には、耐衝撃性(特に耐デンント性)及び製膜性に優れていると共に、加工性やレトルト処理後の耐衝撃性や耐食性に優れた樹脂被覆金属板、及びこの樹脂被覆金属板から形成された缶及び缶蓋に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 側面無継目缶(シームレス缶)は予め金属素材に有機被覆を施した樹脂被覆金属板を絞り加工、曲げ伸ばし加工(ストレッチ加工)或いはしごき加工に付することにより成形されているが、内面有機被覆が上記加工工程において、工具による損傷を受けやすく、このような被覆の損傷部では頭在的或いは潜在的な金属露出を生じ、この部分からの金属溶出や腐食を生じることになる。またシームレス缶の製造では缶の高さ方向には寸法が増大し、且つ缶の周方向には寸法が縮小するよう

な塑性流動を生じるが、この塑性流動に際して、金属表面と有機被覆との密着力が低下すると共に、有機被覆中の残留歪み等により両者の密着力が経時に低下する傾向も認められ、このような傾向は缶詰用の内容物を熱間充填し或いは缶詰を低温乃至高温で加熱殺菌する場合に特に顕著になる。

【0003】 実際の缶詰製品に要求される実用的な耐衝撃性として、耐デンント性と呼ばれるものがある。これは、缶詰製品を落下して、或いは缶詰製品同士が相互に衝突して、缶詰製品に打痕と呼ばれる凹みが生じた場合にもなお、被覆の密着力やカバーレージが完全に保たれることが要求されるという特性である。即ち、デンント試験で被覆が剥離し或いは被覆にピンホールやクラックが入る場合には、この部分から金属溶出や孔食による漏洩等を生じて、内容物の保存性を失うという問題を生じるのである。一般に、耐内容物性に優れたポリエステルの場合、一般にデンント試験の際の衝撃を吸収し或いは緩和させるという特性に欠けており、これらの特性の付与が重要な課題となる。

【0004】 また、有機被覆としてポリエチレンテレフタートやポリエチレンテレフタート/イソフタートのフィルムを積層したラミネート材を用いたシームレス缶では、腐食性成分に対するバリヤー性にも優れ加工性も優れているが、加工後の容器に内容物を充填し、経時させた場合、缶被覆フィルムの耐衝撃性が著しく低下するという問題があった。

【0005】 このような問題を解決するものとして、特開平7-195617号公報には、金属板の両面又は片面に、ジカルボン酸とジヒドロキシ化合物から誘導され、ジカルボン酸成分を100モル%とするとき、ジカルボン酸成分が、テレフタル酸50～95モル%と、イソフタル酸及び/又はオルソフタル酸50～5モル%から成り、ジヒドロキシ成分がエチレングリコールを主成分とする化合物である飽和ポリエステル樹脂75～95重量部と、アイオノマー樹脂1～25重量部とから成る樹脂組成物の被膜を設けた樹脂被覆金属板が記載されている。

【0006】 【発明が解決しようとする課題】 上記樹脂被覆金属板では、ある程度優れた耐衝撃性及び密着力を保持しながら、良好なフレーバー性を有するものであった。しかしながら上記従来技術では、特定のポリエステル樹脂を調製しなければならず、特にイソフタル酸は比較的高価であるため、低廉な汎用ポリエステル樹脂を用いた場合にも高度な耐衝撃性及び密着力、並びにフレーバー性を有することが望まれている。また、汎用ポリエステル樹脂にアイオノマー樹脂をブレンドするとアイオノマー樹脂の凝集によるブツが発生するという新たな技術的課題が生じる。

【0007】 また、樹脂被覆層の金属基体への密着力の

いっそうの向上、高速製缶に対応できる加工性のいっそうの向上が求められている。更に、内容物が酸性の腐食性の強いものでも、レトルト殺菌やその後の経時に耐える耐高温熱性の向上や、レトルト殺菌後の耐衝撃性の向上、レトルト殺菌や衝撃を受けた後での耐食性の向上も重要な技術的課題となっている。

【0008】従って、本発明の目的は、樹脂被覆金属板の製膜性が向上し、加工性に優れ、耐衝撃性（耐デント性）、密着性、フレーバー性という缶性能を満足し得ると共に、汎用ポリエステル樹脂を用いることができ、更にプライマーを用いなくても接着性を有することにより、コストダウンを図ることが可能である樹脂被覆金属板、樹脂被覆金属缶及び金属蓋を提供することである。また本発明の他の目的は、高速生産に対応できる加工性や、レトルト殺菌後の耐衝撃性、耐食性に優れた樹脂被覆金属板を提供することである。本発明の更に他の目的は、これらの特性を備えた金属缶及び缶蓋を提供することである。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、金属板と金属板表面に施されたアイオノマーブレンド熱可塑性ポリエステルの被覆層とから成る樹脂被覆金属板において、前記被覆層の温度260°C及び剪断速度122sec<sup>-1</sup>における溶融粘度が2000~10000センチポイズであり、被覆層中の熱可塑性ポリエステルの固有粘度（IV）が0.6~1.5の範囲であり、且つ前記被覆層中でアイオノマー樹脂の平均粒径が5μm以下の分散相として存在していることを特徴とする樹脂被覆金属板が提供される。本発明によればまた、上記樹脂被覆金属板を前記被覆層が缶内面側となるように絞り成形または絞り成形、曲げ伸ばし成形またはしごき成形して成る樹脂被覆金属缶が提供される。本発明によれば更にまた、上記樹脂被覆金属板を前記被覆層が缶内面側となるように成形してなる樹脂被覆金属缶蓋が提供される。

【0010】本発明の樹脂被覆板においては、（1）被覆層中のアイオノマー樹脂が金属種として亜鉛を含むアイオノマー樹脂であること、（2）被覆層中の上記熱可塑性ポリエステル（A）とアイオノマー樹脂（B）とがA:B=99:1乃至75:25の重量比で含有されていること

（3）被覆層中には二官能性フェノールのノボラック樹脂、またはトコフェロール及びその誘導体が配合されていること、が好ましい。

#### 【0011】

【発明の実施形態】本発明では、樹脂被覆層が、温度260°C及び剪断速度122sec<sup>-1</sup>における溶融粘度が2000~10000センチポイズであり、被覆層中の熱可塑性ポリエステルの固有粘度（IV）が0.6~1.5の範囲であり、且つ前記被覆層中でアイオノマー樹脂が平均粒径5μm以下の分散相として存在している

ことが重要な特徴である。

【0012】アイオノマー樹脂は熱可塑性ポリエステル樹脂と相溶かせずにポリエステル樹脂中に凝聚し、平均粒径が5μm以下の分散相として存在することによって、アイオノマー樹脂が有する強韌性、耐摩耗性という優れた特徴が損なわれることなく、被覆樹脂に発現されるのである。従って、汎用ポリエステル樹脂をマトリックスとして組み合わせた場合にも、マトリックスたる汎用ポリエステル樹脂に耐衝撃性（特に耐デント性）、密着性、耐食性を付与することが可能となるのである。本発明において、アイオノマー樹脂の分散相の粒径が耐デント性に関与することは、本発明者等が実験等により見出したものであり、その理由は明らかでないが、後述する実施例の結果から明らかである。すなわち、分散相の平均粒径が5μmよりも小さい場合（実施例1~14）では、耐デント性を示す平板デントによる平均電流値が0.3mA程度であるのに対し、平均粒径が5μmよりも大きい場合（比較例1及び2）においては、上記平均電流値が3.0mA程度と、耐デント性が顕著に劣っていることが明らかである。

【0013】また、アイオノマー樹脂の分散相の平均粒径を5μm以下にするためには、被覆層中の熱可塑性ポリエステルの固有粘度（IV）が0.6~1.5の範囲、特に0.65~1.2の範囲にあることが重要である。すなわち固有粘度が上記範囲より小さいと、アイオノマー樹脂はポリエステル中で均一に分散されず分散粒径が上記範囲よりも大きくなり、また固有粘度が上記範囲よりも大きい場合には、被覆層中でアイオノマー樹脂を分散させることによって得られる効果、耐デント性等が充分に得られない。また、固有粘度が上記範囲にあることは、特にレトルト殺菌後の耐食性を向上させる上で重要である。すなわち、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルがレトルト後の高温湿熱処理により劣化する原因是、この条件下でポリエステルの加水分解による減成反応が生じること、及び分子量の減少により熱結晶化も促進されることによるが、被覆層中の熱可塑性ポリエステル樹脂の固有粘度を上記範囲にすることにより、レトルト後の腐食成分に対するバリヤー性や機械的性質を向上させて、レトルト後の耐食性（耐レトルト性）を向上させることができるのである。

【0014】更に、アイオノマー樹脂の分散相の平均粒径を5μm以下とするためには、被覆層の温度260°C及び剪断速度122sec<sup>-1</sup>における溶融粘度が2000~10000センチポイズ、特に3000~8000センチポイズの範囲にあることも重要である。すなわち、溶融粘度が上記範囲よりも小さい場合には、樹脂の混練が不充分であり、アイオノマー樹脂が均一に分散されず、分散粒径が大きくなりすぎ、また溶融粘度が上記範囲よりも大きい場合には、押出特性に劣るようになる。また、溶融粘度が上記範囲にあることは、加工性や

耐デント性、また製膜性、特にブツの発生を防止する上でも重要である。すなわち、上記範囲よりも溶融粘度が小さい場合にはブツの発生により製膜性に劣るようになりさらに、充分な耐デント性を得ることができず、また上記範囲よりも溶融粘度が大きい場合には加工性に劣るようになる。

【0015】(アイオノマー樹脂)アイオノマー樹脂は、エチレンと $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸との共重合体中のカルボキシル基の一部又は全部が金属陽イオンで中和されたイオン性塩であり、中和の程度、すなわちイオン濃度がその物理的性質に影響を及ぼしている。一般に、アイオノマー樹脂のメルトフローレート(以下、単にMFRという)はイオン濃度に左右され、イオン濃度が大きいとMFRが小さく、また融点はカルボキシル基濃度に左右され、カルボキシル基濃度が大きいほど融点も小さくなる。従って、本発明に用いるアイオノマー樹脂としては、勿論これに限定されるものではないが、MFRが1.5 g/10 min以下、特に5 g/10 min乃至0.5 g/10 minの範囲にあり、且つ融点が100°C以下、特に97°C乃至80°Cの範囲にあるものであることが望ましい。

【0016】アイオノマー樹脂を構成する $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸としては、炭素数3~8の不飽和カルボン酸、具体的にはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノメチルエステル等を挙げることができる。特に、好適なベースポリマーとしては、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体やエチレン-(メタ)アクリル酸エステル-(メタ)アクリル酸共重合体を挙げることができる。また、このようなエチレンと $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸との共重合体中のカルボキシル基を中和する金属イオンとしては、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Z}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 等を挙げることができるが、本発明においては、特に亜鉛により中和されているものが、架橋の程度が大きく、湿度敏感性が少ないとから、好適に用いることができる。また、金属イオンで中和されていない残余のカルボキシル基の一部は低級アルコールでエステル化されていてよい。

【0017】前述した通り、本発明においては、アイオノマー樹脂がマトリックスたるポリエステル樹脂中で5  $\mu\text{m}$ 以下、特に0.1乃至3.0  $\mu\text{m}$ の範囲の平均粒径の分散相として存在していることが重要な特徴であるが、このアイオノマー樹脂の粒径は、ポリエステル中に分散しているアイオノマー樹脂をキシレン等の溶剤で溶解すると、アイオノマー溶出後の痕が顕微鏡で観察できるので、この痕の直径を測定することによって、アイオノマー樹脂の分散相の粒径を測定することができる。

【0018】アイオノマー樹脂(B)は、熱可塑性ポリ

エステル(A)と、

A : B = 99 : 1乃至75 : 25

特に、90 : 10乃至80 : 20

の重量比でブレンドされていることが好ましい。上記範囲よりもアイオノマー樹脂が少ないと、耐衝撃性(耐デント性)、密着性の充分な向上を図ることができず、また上記範囲よりアイオノマー樹脂が多いと、被覆層としたときにフィルムに穴が開くおそれがあり、製膜性に劣るようになる。またポリエステル樹脂が有する加工性、耐腐食性等の優れた特性が、上記範囲にある場合に比して劣るようになる。

【0019】本発明に用いるアイオノマー樹脂は、エチレンから誘導される構成単位を80~99モル%、好ましくは85~96モル%、不飽和カルボン酸から誘導される構成単位を1~20モル%、好ましくは4~15モル%の量で含有されていることが好ましい。

【0020】(ポリエステル樹脂)本発明に用いるポリエステル樹脂は、被覆層中で0.6~1.5の範囲の固有粘度を有し、アイオノマー樹脂とブレンドされた被覆層の状態で、温度260°C及び剪断速度122 sec

<sup>-1</sup>における溶融粘度が2000~10000センチポイズの範囲となるものであれば、従来公知の汎用エチレン系ポリエステルを使用することができる。具体的には、ジカルボン酸成分の50%以上、特に80%以上がテレフタル酸で、ジオール成分の50%以上、特に80%以上がエチレングリコールであるエチレンテレフタート系ポリエステルであることが好ましい。このポリエステルはホモポリエステルでも、共重合ポリエステルでも、或いはこれらの2種以上のブレンド物であってよい。

【0021】テレフタル酸以外のカルボン酸成分としては、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、p- $\beta$ -オキシエトキシ安息香酸、ビフェニル-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等を挙げることができる。

【0022】エチレングリコール以外のジオール成分としては、1,4-ブタンジオール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビタン等を挙げることができる。

【0023】この熱可塑性ポリエステル樹脂は、そのペレット状態において、フェノール/テトラクロロエタン混合溶媒を用いて測定した固有粘度が、0.7~1.5の範囲、特に0.8~1.2の範囲にあることが好ましい。更に、ガラス転移点は、50°C以上、特に60°C~

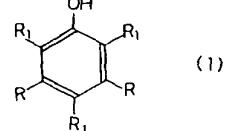
90℃の範囲であることが内容物へのオリゴマー成分の溶出を防止する上で好ましい。ポリエステル樹脂の固有粘度は樹脂被覆金属板製造工程において低下する。本発明では、樹脂被覆金属板の状態で固有粘度を0.6～1.5の範囲に保つことが必要である。尚、熱可塑性ポリエステル樹脂が金属板上に被覆層として形成された後の、ポリエステル樹脂の固有粘度は、樹脂被覆金属板から被覆層を剥がし、これをフェノール／テトラクロロエタン混合溶媒等の溶剤でポリエステル樹脂分を溶かした後、濾過し、この濾液について固有粘度を測定することにより、被覆層中のポリエステル樹脂の固有粘度を測定できる。

【0024】尚、本発明においては、二官能性フェノールのノボラック樹脂、またはトコフェノール乃至その誘導体が被覆層中に配合されていることが特に好ましい。後述するように、二官能性フェノールのノボラック樹脂或いはトコフェロール乃至その誘導体がポリエステル樹脂の改質剤として、過酷な機械的加工や熱処理を受けた後でも、優れたフィルムの密着性と耐食性を維持し、またレトルト殺菌後の高温高湿での経時に耐える耐高温湿熱性にも優れるのである。

【0025】(二官能性フェノールのノボラック樹脂)  
本発明においては、樹脂の改質剤として二官能性フェノールのノボラック樹脂(ノボラック型フェノール樹脂)を配合することが特に好ましい。ノボラック型フェノール樹脂を配合したポリエステルフィルムは、過酷な機械的加工や熱処理を受けた後でも、優れたフィルムの密着性と耐食性を維持している。またレトルト殺菌後の高温高湿での経時に耐える耐高温湿熱性にも優れている。ポリエチレンテレフタートなどのポリエステルがレトルト後の高温湿熱処理により劣化する原因是、前述した通り、この条件下でポリエステルの加水分解による減成反応が生じること、及び分子量の減少により熱結晶化も促進されることによるが、ポリエステル中に少量のフェノール樹脂を配合することにより、ポリエステルの加水分解による減成を抑制して、樹脂被覆層の劣化傾向が顕著に抑制される。

【0026】本発明に用いるノボラック型フェノール樹脂は、それ自体公知の方法、すなわち、フェノール類とホルムアルデヒド又はその機能誘導体とを酸触媒及び水の存在下に反応させることにより得られる。用いるフェノール類としては、特に限定されないが、単環1価フェノール類、特に下記式(1)

## 【化1】



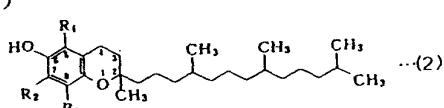
式中、R1は、水素原子又は炭素数4以下のアルキル基  
10 又はアルコキシ基であって、3個のR1の内2個は水素原子であり、且つ1個はアルキル基又はアルコキシ基であるものとし、Rは水素原子又は炭素数4以下のアルキル基である。で表される2官能性フェノール、例えばp-クレゾール、p-クレゾール、p-tertブチルフェノール、p-フェニルフェノール、p-エチルフェノール、2,3-キシレノール、2,5-キシレノール等の2官能性フェノールの1種又は2種以上を主体とするものが好適である。

【0027】一方、反応に用いるホルムアルデヒドは一般にホルマリン溶液として入手できるものが使用され、一方ホルムアルデヒドの機能誘導体としては、パラホルムアルデヒド、トリオキサンなどが挙げられる。

【0028】酸触媒としては、塩酸、硫酸、リン酸、トルエンスルホン酸、シュウ酸、乳酸などが使用される。フェノール類に対するホルムアルデヒドの使用量には特に制限はなく、従来ノボラック樹脂の製造に使用されている量比で用いることができ、例えばフェノール類1モル当たり0.8乃至1モルの量比であってよい。反応は、一般に反応系を環流下に加熱することにより行われ、生成した樹脂は、脱水、中和、洗浄、精製などの処理を行って、固体の樹脂分として回収する。本発明においては、上記フェノール樹脂をポリエステル100重量%当たり0.05乃至25重量%、特に0.1乃至1.5重量%となる割合でブレンドすることが好ましい。フェノール樹脂のブレンド比が上記範囲を下回ると、上記範囲内にある場合に比して耐高温湿熱性や耐衝撃性の改善が不充分であり、一方上記範囲を上回ると、フレーバー性が低下する傾向がある。

【0029】(トコフェロール乃至その誘導体) 本発明に用いるトコフェロール(ビタミンE)は、下記一般式(2)

## 【化2】



で表され、上記式(2)において、R1=R2=R3=CH3のα-トコフェロール、R1=R3=CH3、R

2=Hのβ-トコフェロール、R2=R3=CH3、R50 1=Hのγ-トコフェロール、R3=CH3、R1=R

2=Hのδ-トコフェロール等を挙げることができる。  
【0030】本発明においては、トコフェロール乃至その誘導体は、ポリエステル100重量%当たり0.05乃至3重量%、特に好ましくは0.1乃至2重量%の割合で含有させることが必要である。上記範囲よりも少ないと、トコフェロール乃至その誘導体により得られる密着性、耐食性、耐高温湿熱性等の優れた効果を充分に発現することができず、また上記範囲よりも多いとポリエステルのゲル化を生じて被膜の平滑性が失われ、缶或いは缶蓋への成形が困難になる傾向がある。

【0031】また本発明の被覆層中には、それ自体公知のフィルム用配合剤、例えば非晶質シリカ等のアンチブロッキング剤、二酸化チタン等の顔料、各種帯電防止剤、滑剤、酸化防止剤等を公知の処方によって配合することができる。

【0032】ポリエステル樹脂とアイオノマー樹脂、或いは更にフェノール樹脂、トコフェロール等の改質剤成分とのブレンドは、アイオノマー樹脂等の性状に応じて、ドライブレンドやメルトブレンドで行うことができ、前者の場合、樹脂をブレンダー、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー等で混合し、直接押出機のホッパーに供給すればよく、また後者の場合、一軸或いは二軸の押出機、ニーダー、バンパリーミキサー等で混練すればよい。これら何れの場合でもポリエステルとアイオノマー樹脂等とは、最終的にはポリエステルの溶融温度以上の温度でブレンドが行われることになる。またアイオノマー樹脂等を比較的の高濃度で含有するマスターバッチを製造し、このマスターバッチをポリエステルにブレンドすることもできる。

【0033】ポリエステル樹脂とアイオノマー樹脂等をブレンドした被覆層は、260℃及び剪断速度122s<sup>-1</sup>における溶融粘度が2000～10000センチポイズ、特に3000～8000センチポイズの範囲となるように、上記方法で混練されなければならない。熱可塑性ポリエステル樹脂においては、混練するほど、熱分解によって粘度低下が著しくなるため、被覆層中の熱可塑性ポリエステル樹脂の固有粘度を0.6～1.5の範囲に維持し、且つアイオノマー樹脂を5μm以下の平均粒径で、しかもマトリックスたる熱可塑性ポリエステル樹脂中に均一に分散させるためには、被覆層の溶融粘度が上記範囲になるようにブレンドすることが特に重要になる。

【0034】(金属板) 本発明に用いる金属板としては、各種表面処理鋼板やアルミニウム等の軽金属板が使用される。表面処理鋼板としては、冷圧延鋼板を焼鈍した後二次冷間圧延し、亜鉛メッキ、錫メッキ、ニッケルメッキ、電解クロム酸処理、クロム酸処理等の表面処理の一種または二種以上行ったものを用いることができる。またアルミニウムメッキ、アルミニウム圧延等を施したアルミニウム被覆鋼板が用いられる。また軽金属板

としては、いわゆる純アルミニウム板の他にアルミニウム合金板が使用される。金属板の元板厚は、金属の種類、容器の用途或いはサイズによっても相違するが、一般に0.10乃至0.50mmの厚みを有するのがよく、この中でも表面処理鋼板の場合には0.10乃至0.30mmの厚み、軽金属板の場合は0.15乃至0.40mmの厚みを有するのがよい。

【0035】(樹脂被覆金属板及びその製造) 金属板へのポリエステル被覆層の形成は、任意の手段で行うことができる、例えば押出コート法、キャストフィルム熱接着法、二軸延伸フィルム熱接着法等により行うことができる。押出コート法の場合、樹脂の層の種類に対応する押出機を使用し、ダイを通してポリエステルを押出すると共に、これを溶融状態で金属基体に押出コートして、熱接着させる。金属基体に対するポリエステル組成物の熱接着は、溶融ポリエステル層が有する熱量と、金属板が有する熱量とにより行われる。金属板の加熱温度は、一般に90乃至290℃、特に100乃至280℃の温度が適当である。

【0036】また、ポリエステルフィルムを用いる製造法の場合は、T-ダイ法やインフレーション製膜法でフィルムに成形することにより得られる。フィルムとしては押出したフィルムを急冷したキャスト成形法による未延伸フィルムを用いることもでき、このフィルムを延伸温度で、逐次或いは同時二軸延伸し、延伸後のフィルムを熱固定することにより製造された二軸延伸フィルムを用いることもできる。本発明の樹脂被覆金属板においては、ポリエステルフィルムと金属素材との間にプライマー層を設けることなく、ポリエステルフィルムを金属素材に接着させることができると、勿論プライマー層を設けることを除外するものではなく、所望によりフェノールエポキシ系塗料等の接着プライマー層を設けることも可能である。

【0037】本発明の樹脂被覆金属板は、金属板表面、特に容器内面側となる金属表面に上述したアイオノマーのブレンドポリエステル樹脂層が設けられていることが重要な特徴であり、アイオノマーブレンドポリエステル樹脂層の厚みは、3乃至40μm、特に5乃至35μmの厚みで金属表面上に形成されていることが好ましい。

【0038】図1は、本発明の樹脂被覆金属板の断面構造の一例を示すものであり、この樹脂被覆金属板1は、金属基体2と、容器としたとき内面側となる側に設けられたアイオノマーブレンドポリエステル樹脂層3とから成っている。金属基体2の容器外側にも被覆層4が形成されているが、この外側の被覆層4はアイオノマーブレンドポリエステル樹脂から成っていても、或いはそれ以外のポリエステル樹脂から成っていてもよい。図2は、本発明の樹脂被覆金属板の断面構造の他の一例を示すものであり、容器内面となる側に、金属基体と接する側にアイオノマーブレンドポリエステル樹脂層3とその

上面にポリエステル表面層5を設けている以外は、図1と同様である。

【0039】〔樹脂被覆金属缶〕本発明の樹脂被覆金属缶は、上述した樹脂被覆金属板をアイオノマーブレンドポリエステル樹脂被覆面が缶内面側となるように、従来公知の成形法により製缶することができるが、特に側面継ぎ目のないシームレス缶であることが好みしいことから、絞り加工、絞り・深絞り加工、絞り・しごき加工、絞り・曲げ伸ばし加工・しごき加工等の手段により製造される。その側壁部は、樹脂被覆金属板の絞り-再絞り加工による曲げ伸ばし或いは更にしごき加工により、樹脂被覆金属板の元厚の20乃至95%、特に30乃至85%の厚みとなるように薄肉化されていることが好みしい。

【0040】〔樹脂被覆金属蓋〕本発明の樹脂被覆缶蓋は、上述した樹脂被覆金属板を、アイオノマーブレンドポリエステル樹脂被覆面が缶蓋内面側となるように成形する以外は従来公知の缶蓋の製法により成形することができる。また缶蓋の形状も、内容物注出用開口を形成するためのスコア及び開封用のタブが設けられたイージイオープンエンド等の従来公知の形状を採用することができる。

#### 【0041】

【実施例】本発明を以下の実施例で説明する。

【0042】〔樹脂被覆金属板の作製〕実施例2～14、比較例1～5については、表3に示した組成になるよう第1成分として表1に示したポリエステル樹脂、第2成分として表2に示したアイオノマー樹脂を二軸押出機に投入して溶融混練し、T-ダイを通して厚さ30μmとなるように押し出したものを冷却ロールにて冷却して得られたフィルムを巻き取りキャストフィルムとした。この際、温度条件は各樹脂に合った最適温度条件を選定した。但し、実施例2については第3成分としてトコフェロールを1wt%、実施例3については第三成分としてノボラックフェノールを1wt%添加した。また実施例5については2台の二軸押出機及び2層T-ダイを用い、表3に示した樹脂を下層に用い、表層には下層に用いたポリエステル樹脂を用いて表層6μm、下層26μmの2層のキャストフィルムを作製した。

【0043】実施例2～12、比較例1～3については、これら作製したキャストフィルムを、TFS鋼板（板厚0.18mm、金属クロム量120mg/m<sup>2</sup>、クロム水和酸化物量15mg/m<sup>2</sup>）の両面に熱ラミネ

ートし、ただちに水冷することにより樹脂被覆金属板を得た。この時、ラミネート前の金属板の温度は、ポリエステル樹脂の融点より15℃高く設定した。また、ラミネートロール温度は150℃、通板速度は40m/min.でラミネートを行った。

【0044】実施例13については、板厚0.24mmのアルミニウム合金板（A3004H39材）を用いた以外は、実施例2～12、比較例1～3と同様に樹脂被覆金属板を得た。実施例14については、板厚0.25mmのアルミニウム合金（A5052H38材）を用いた以外は、実施例2～12、比較例1～3と同様に樹脂被覆金属板を得た。実施例1については、250℃に加熱したTFS鋼板（板厚0.18mm、金属クロム量120mg/m<sup>2</sup>、クロム水和酸化物量15mg/m<sup>2</sup>）上に、表3に示した組成の樹脂をドライブレンドして押出コート設備を備えたφ65mm押出機に供給し、外面側として、厚さ20μmとなるように溶融押出を行いTFS片面側にコーティングした。次いで、内面側として、同じ樹脂成分を押出コート設備を備えたφ65mm押出機に供給した後、板温度を樹脂の融点より30℃低い温度に加熱し、厚さ30μmとなるように溶融押出を行い、もう一方の面にコーティングし樹脂被覆金属板を得た。

【0045】評価方法は以下の通りである。  
〔溶融粘度〕樹脂被覆金属板より金属を溶解してフィルムを単離し、その後少なくとも24時間真空乾燥を行い、サンプルとした。溶融粘度はキャピログラフ（東洋精機（株）製）を用いて260℃、122sec<sup>-1</sup>で測定した。

【0046】〔IV（固有粘度）〕樹脂被覆金属板より金属を溶解してフィルムを単離し、その後少なくとも24時間真空乾燥を行ったサンプルを200±0.2mg秤量した後、フェノール：1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン=1:1（重量比）の混合溶媒20mlに加え、130℃の油浴中で攪拌しながら約30分で溶解し、室温まで放冷する。その後室温になった溶液をガラスフィルターを通して30±0.1℃恒温水槽中に固定したウベローデ型粘度計に充填し、温度が安定したところで落下時間を3回測定する。上記方法にて計測した結果を以下の式に代入し、計算した結果をIV（固有粘度）とした。

#### 【数1】

$$[\eta] = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4k' \eta_{sp}}}{2k' C} \quad \eta_{sp} = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0}$$

ここで、

[η] : IV (固有粘度: dl/g)  
 η<sub>sp</sub> : 比粘度  
 k' : ハギンスの恒数 (= 0.33)  
 C : 濃度 (g/dl)  
 τ : 溶液の落下時間(sec)  
 τ<sub>0</sub> : 溶媒の落下時間(sec)

【0047】[分散粒径] 樹脂被覆金属板より金属を溶解してフィルムを単離し、その後少なくとも24時間真空乾燥を行ったサンプルをキシレン(温度60℃)中に1分間浸漬した後、大気中にて乾燥したフィルム表面を走査電子顕微鏡により観察した。粒径は写真中の粒の面積を測定し、その面積の真円相当径を少なくとも100以上の任意の粒について算出した結果を平均したものとした。

【0048】[製膜性] キャストフィルム製膜後フィルム(15cm四方)上のツツ及びコゲの数を計測し、製膜性を評価した。

評価結果は ○ : ツツ及びコゲの数 < 100  
 × : ツツ及びコゲの数 > 100、  
 で示し表3にまとめた。

【0049】[平板デントERV] 樹脂被覆金属板を、5℃、湿潤下にて、厚み3mm、硬度50°のシリコンゴムに評価すべき被覆面を接触させて、金属板をはさんだ反対側に直径5/8インチの鋼球を置き、1kgのつもりを40mmから落下させて衝撃張り出し加工を行った。その後、衝撃加工部の樹脂被覆の割れの程度を加工部に6.00Vの電圧をかけたときの電流値で評価した。

【0050】[レトルト耐食性] 95℃で蒸留水を充填後、135℃30分のレトルト処理を行い、室温に戻し蒸留水を抜き取り、評価が金属缶である場合は缶内面、蓋である場合は蓋内面の腐食状態を観察した。

評価結果は、○: 腐食が全く認められない。  
 ×: 腐食等の異常が認められる、  
 で示し表3にまとめた。

【0051】[缶デント試験] レトルト耐食性試験と同様な手順でレトルト処理を行った後、37℃の保温庫内にて1ヶ月間経時した缶に対して、側壁に直径5/8インチの鋼球を置き、1kgのつもりを40mmから落下させて衝撃張り出し加工を行った。加工後蒸留水を抜き取り、その後、衝撃加工部の樹脂被覆の割れの程度を加工部に6.00Vの電圧をかけたときの電流値で評価した。

【0052】<実施例1~12>作製した樹脂被覆金属板を平板デントERV試験に供した。その結果を表3にまとめた。どの樹脂被覆金属板も耐デント性に優れたものであった。これらの樹脂被覆金属板にワックス系潤滑剤を塗布し、直径140mmの円盤を打ち抜き、絞り加工を行い、絞りカップを得た。次いでこの絞りカップに2度の曲げ伸ばし・しごき加工を行い、シームレスカップを得た。このシームレスカップの諸特性は以下の通りであった。

カップ径: 52mm

カップ高さ: 141mm

素板厚に対する缶壁部の厚み 37%

素板厚に対するフランジ部に対応する部分の厚み 69%

このシームレスカップを、常法に従い底成形を行い、2

20 20℃にて熱処理を行った後、カップを放冷後、開口端

縁部のトリミング加工、曲面印刷および焼き付け乾燥、

ネック加工、フランジ加工、を行って、内容量250ml用のシームレス缶を得た。成形上、問題はなかった。

次いで、蒸留水充填によるレトルト処理試験及び缶デン

30 ツ試験に供した。表3に示したように、レトルト試験による腐食の発生は認められず、また、缶デント試験の結果も良好であった。これらの結果より、ここで得られたシームレス缶は、飲料保存用に優れたものであると評価された。

【0053】<実施例13>作製した樹脂被覆金属板を平板デントERV試験に供した。その結果を表3にまとめた。耐デント性に優れたものであった。この樹脂被覆

40 金属板にワックス系潤滑剤を塗布し、直径154mmの円盤を打ち抜き、絞り加工を行い絞りカップを得た。次いでこの絞りカップに2度の曲げ伸ばし・しごき加工を行い、シームレスカップを得た。このシームレスカップの諸特性は以下の通りであった。

カップ径: 66mm

カップ高さ: 127mm

素板厚に対する缶壁部の厚み 45%

素板厚に対するフランジ部に対応する部分の厚み 77%

50 このシームレスカップを、常法に従い底成形を行い、2

20°Cにて熱処理を行った後、カップを放冷後、開口端縁部のトリミング加工、曲面印刷および焼き付け乾燥、ネック加工、フランジ加工、を行って内容量350ml用のシームレス缶を得た。成形上、問題はなかった。次いで、蒸留水充填によるレトルト処理試験及び缶デンント試験に供した。表3に示したように、レトルト試験による腐食の発生は認められず、また、缶デンント試験の結果も良好であった。これらの結果より、ここで得られたシームレス缶は、飲料保存用に優れたものであると評価された。

【0054】<実施例14>作製した樹脂被覆金属板を平板デンントERV試験に供した。その結果を表3にまとめた。耐デンント性に優れたものであった。次いで、樹脂被覆金属板を、樹脂被覆面が蓋の内面側となるように直径6.8.7mmの蓋を打ち抜き、次いで蓋の外側にパーシャル開口型のスコア加工（幅2.2mm、スコア残厚110μm、スコア幅20μm）、リベット加工ならびに開封用タブの取り付けを行い、SOT蓋の作製を行った。成形上、問題はなかった。次いで、作製したSOT

蓋を用い、蒸留水充填によるレトルト処理試験に供した。レトルト試験による腐食の発生は認められず、金属缶用の蓋として優れたものであると評価された。

【0055】<比較例1～3>作製した樹脂被覆金属板を平板デンントERV試験、密着性試験に供した。その結果を表3にまとめた。実施例に比較し、耐デンント性は劣るものであった。また、この樹脂被覆金属板を用いて、実施例1～12と同様の条件にて、シームレス缶を作製した。成形上、問題はなかった。次いで、蒸留水充填によるレトルト処理試験及び缶デンント試験に供した。表3に示したように、レトルト試験による腐食の発生が認められ、また、缶デンント試験の結果も劣っていた。これらの結果より、ここで得られたシームレス缶は、飲料保存用に適さないものであると評価された。

【0056】<比較例4>表3に示すような樹脂の製膜を試みたところ、フィルム中に多数の穴が開いたためその後の評価は行わなかった。

【0057】

【表1】

ポリエチル樹脂			
組成名	固有粘度	共重合成分	共重合割合 (%)
A	0.58	無し	0
B	0.72	無し	0
C	0.85	無し	0
D	0.90	イソフタル酸	5
E	0.90	イソフタル酸	15
F	1.55	無し	0

【0058】

【表2】

組成名	アイオノマー樹脂		融点
	組成	融点 (度)	
A	0.9	88	
B	5.0	91	
C	5.0	95	
D	14.0	90	

【0059】

【表3】

ポリエチル	アイオノマー 組成	検査項目								備考
		吸収量 (度)	IV (dL/g)	溶融粘度 (mPa)	分子量 (kDa)	耐熱性	平滑 デンント (m)	耐レトルト性	缶 デンント (m)	
実施例1	D	A	15	0.62	6100	0.8	○	<0.1	○	0.1 ダイレクト
実施例2	D	B	15	0.60	6200	0.7	○	<0.1	○	0.1 トコフローラー1m <sup>2</sup> 100g
実施例3	D	B	15	0.61	6100	0.8	○	<0.1	○	0.1 ノギラフリ1m <sup>2</sup> 100g
実施例4	D	B	10	0.62	6100	0.8	○	<0.1	○	0.1 ノギラフリ1m <sup>2</sup> 100g
実施例5	C	B	10	0.78	6100	3.1	○	0.1	○	0.2 2回
実施例6	C	B	10	0.76	58000	1.9	○	0.2	○	0.2 2回
実施例7	C	A	10	0.76	50000	0.5	○	0.1	○	0.1 2回
実施例8	C	C	10	0.76	50000	1.8	○	0.2	○	0.2 2回
実施例9	C	D	10	0.74	4700	2.0	○	0.7	○	0.7 2回
実施例10	B	A	15	0.75	4500	1.8	○	0.6	○	0.7 2回
実施例11	B	B	15	0.70	4500	8.0	○	0.7	○	0.9 2回
実施例12	B	C	15	0.69	38000	8.1	○	0.2	○	1.0 2回
実施例13	D	B	20	0.80	50000	1.2	○	<0.1	—	— A1 (#3000)
実施例14	D	B	20	0.77	48000	2.1	○	<0.1	—	— A1 (#5000)
比較例1	A	A	15	0.62	6100	0.8	×	0.8	—	— 2回
比較例2	D	B	15	0.63	1400	8.7	×	8.1	—	8.7 2回
比較例3	B	—	0	0.69	4800	—	×	8.6	—	8.1 2回
比較例4	C	D	20	—	—	—	—	—	—	— フィルム穴開き
比較例5	F	—	0	—	—	—	—	—	—	— 声出しトルクオーバー

【0060】

【発明の効果】本発明によれば、金属板と金属板表面に

施されたアイオノマープレンド熱可塑性ポリエステルの被覆層とからなる樹脂被覆金属板において、前記被覆層の温度260°C及び剪断速度122 sec<sup>-1</sup>における溶融粘度が2000~10000センチポイズであり、被覆層中の熱可塑性ポリエステルの固有粘度(I V)が0.6~1.5の範囲であり、且つ前記被覆層中でアイオノマー樹脂が平均粒径が5μm以下の分散相として存在していることにより、耐衝撃性(特に耐デント性)、密着性、フレーバー性という缶性能を満足し得ると共に、汎用ポリエステル樹脂を用いることによりコストダ

ウンを図ることが可能である樹脂被覆金属板、樹脂被覆金属缶及び金属蓋を提供できた。また本発明の樹脂被覆金属板は、高速生産に対応できる加工性や製膜性に優れていると共に、レトルト殺菌後の耐衝撃性、耐食性にも優れている。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の樹脂被覆金属板の断面構造の一例を示す図である。

【図2】本発明の樹脂被覆金属板の断面構造の他の例を示す図である。

10

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. C1.<sup>7</sup>  
C 08 L 61:10)

識別記号

F I  
C 08 L 61:10)

テマート<sup>®</sup>(参考)

(72) 発明者 諸藤 明彦  
神奈川県横浜市旭区今宿東町1638-1

F ターム(参考) 4F100 AA22 AB01A AB03 AB10  
AB31 AH07B AH07C AK33B  
AK33C AK41B AK41C AK42  
AK42J AK70B AK70C AL01  
AL05B AL05C BA02 BA03  
BA04 BA06 BA07 BA10B  
BA10C BA13 DA01 DE01B  
DE01C EH23 EJ69 GB16  
GB18 GB23 JA06B JA06C  
JB02 JB16B JB16C JK06  
JK10 JL01 JL02 YY00B  
YY00C  
4J002 BB232 CC043 CF061 EL096  
GJ00